

S/N 10/500,017
autum
1764

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-524019

(P2001-524019A)

(43)公表日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51)Int.Cl'

B 01 J 19/00

識別記号

F I

B 01 J 19/00

テ-コ-ト (参考)

Z

K

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

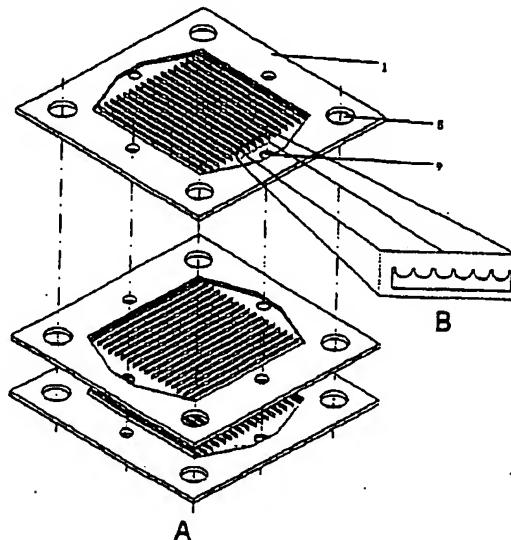
(21)出願番号 特願平10-536162
 (86) (22)出願日 平成10年2月17日(1998.2.17)
 (86)翻訳文提出日 平成11年8月6日(1999.8.6)
 (86)国際出願番号 PCT/DE98/00519
 (87)国際公開番号 WO98/37457
 (87)国際公開日 平成10年8月27日(1998.8.27)
 (31)優先権主張番号 19708472.9
 (32)優先日 平成9年2月20日(1997.2.20)
 (33)優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US

(71)出願人 アトーテヒ ドイッチュラント ゲゼルシ
 ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
 ツング
 ドイツ連邦共和国 デー・10553 ベルリ
 ン エラスムスシュトラーゼ 20
 (72)発明者 ブロイナー ノルベルト
 ドイツ連邦共和国 デー・71254 ディト
 ツィンゲン ヨハン・セバスチアン・バッ
 ハ・シュトラーゼ 11
 (72)発明者 マイヤー ハインリヒ
 ドイツ連邦共和国 デー・14109 ベルリ
 ン ビスマルクシュトラーゼ 8 ベー
 (74)代理人 弁理士 伊藤 武久 (外1名)

(54)【発明の名称】ケミカルマイクロリアクタとその製造のための方法

(57)【要約】

化学合成のためのケミカルマイクロリアクタとその製造法は公知であるが、例えば非常に高い製造コストや異なる応用への採用に関する乏しい柔軟性といった欠点を有する。本発明に係るマイクロリアクタと製造方法で、それら欠点は回避される。当該マイクロリアクタは、当該リアクタが少なくとも1枚の平面での流体経路並びに流体のための流入口と出口を有し、その際、当該流体経路が互いに対向配置された金属製側壁とこれら側壁の間に延在する別の金属製乃至プラスチック製側壁とによって固定され、上記平面が互いに及び／又は開放した流体経路を密封する閉鎖手段と適切な鍍付け層又は接着層によって結合されていることによって特徴付けられる。製造方法は、電気メッキ技術を用いて製造された個々のリアクタ平面が鍍付け又は接着によって互いに接合されるような方法ステップで特徴付けられている。



【特許請求の範囲】

1. プラスチック成形法を使用しない、流体経路並びに流体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、
 - a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；
 - b. 上記サブストレートの露出表面から少なくとも部分的に金属を非電着性及び／又は電気化学的に腐食除去すること；
 - c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；
 - d. 接着層及び／又は鐵付け層の形成；
 - e. 上記サブストレートと上記流体経路を閉じる閉鎖セグメントとの重ね合わせと、接着及び／又は鐵付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結の各方法ステップを備える製造方法。;
2. プラスチック成形法を使用しない、流体経路並びに流体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、
 - a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；
 - b. サブストレートの露出表面に非電着性及び／又は電気化学的に金属層を析出すること；
 - c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；
 - d. 流体経路を形成し、少なくとも部分的にサブストレートの金属を非電着性及び／又は電気化学的に腐食除去すること；
 - e. 接着層及び／又は鐵付け層の形成；
 - f. 上記サブストレートと上記流体経路を閉じる閉鎖セグメントとの重ね合わせと、接着及び／又は鐵付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結

の各方法ステップを備える製造方法。

3. プラスチック成形法を使用しない、流体経路並びに流体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、

- a. サブストレートに、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によってサブストレート表面を覆うこと；
- b. 上記サブストレートの露出表面に金属層を析出すること；
- c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；
- d. 接着層及び／又は錫付け層の形成；
- e. 上記サブストレートと上記流体経路を閉じる閉鎖セグメントとの重ね合わせと、接着及び／又は錫付けによるサブストレート

と閉鎖セグメントの相互連結

の各方法ステップを備える製造方法。

4. 上記方法ステップaで、サブストレートがフォトレジスト層で被覆され、当該フォトレジスト層が流体経路構造のポジ乃至ネガ画像で露光され、次いで発現されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項にしたがう方法。

5. 少なくとも鋼、特殊鋼、銅、ニッケル及びアルミニウムからなる群から選択された金属からなる表面を備えたサブストレートが用いられることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

6. 上記方法ステップbで、少なくとも錫、鉛、ニッケル、コバルト、ビスマス、銀、金及びこれら金属の合金からなる群から選択された金属が非電着性及び／又は電気化学的に施与されることを特徴とする請求項2にしたがう方法。

7. 錫層、鉛層、ビスマス層又は合金層が金属に熱作用下で結合される錫付け結合によって上記サブストレートが相互連結されることを特徴とする請求項6にしたがう方法。

8. 上記方法ステップbで、サブストレートの一方の側に錫層が施与され、サブストレートの他方の側にビスマス層が施与されて、錫層とビスマス層が上下に重

なり合い次いで互いに鍼付けされるように上記サブストレートが積み重ねられることを特徴とする請求項6又は7にしたがう方法。

9. 通路がサブストレートの内側に形成されることを特徴とする

前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

10. サブストレートを重ね合わせ相互連結した後に流体経路の表面が金属析出、金属エッティング及び化合物又は他の化学種の吸着からなる群から選択された少なくとも1つの方法によって部分変更されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

11. 触媒表面の形成のため又は腐食層としてパラジウム層、プラチナ層、ロジウム層、イリジウム層、ルテニウム層及び／又はこれら金属の合金の層及び／又はニッケル／隣合金層の更なる析出によって流体経路の表面が部分変更されることを特徴とする請求項10にしたがう方法。

12. 強磁性金属層の施与によってバルブ及び／又は他のアクターがリアクタに形成されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

13. 流れる流体の特性の測定のためのセンサ及び／又は電線がリアクタに形成されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

14. 電気的抵抗加熱系及び／又は冷却要素がリアクタに形成されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

15. 複数のサブストレートからなるマイクロリアクタの個々の層にて、透光性窓を形成するために腐食除去によって限定された範囲で金属が完全に除去されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

16. 流体経路を少なくとも1つの平板に並びに流体のための導入路と導出路を備えたケミカルマイクロリアクタにして、上記流体経路が互いに対抗する金属である側壁とこれら側壁の間に延在する金属乃至プラスチックでなる他の側壁によって画定されたマイクロリアクタにおいて、適切な鍼付け層及び／又は接着層を用いて上記平板が互いに及び／又は開いた流体経路を閉じる閉鎖セグメントと連結していることを特徴とするマイクロリアクタ。

17. 上記側壁が少なくとも鋼、特殊鋼、銅、ニッケル及びアルミニウムの群から選択された金属から形成されることを特徴とする請求項16にしたがうマイクロリアクタ。

18. 錫付け層として、錫、鉛、ビスマス、アンチモン及び銀の群から選択された金属を含有する金属合金が含まれることを特徴とする請求項16又は17にしたがうマイクロリアクタ。

19. 側壁が触媒作用のため及び／又は腐食保護のために機能層で被覆されていることを特徴とする請求項16～18のいずれか一項にしたがうマイクロリアクタ。

20. 有毒、不安定又は爆発性の化学製品、特に塩化シアン、ホスゲン、酸化エチレン、セレン化合物、メルカブタン、塩化メチル、ヨウ化メチル、硫酸ジメチル、塩化ビルニ及びホスフィンを製造するために、請求項16～19のいずれか一項にしたがうマイクロリアクタの使用。

[発明の詳細な説明]

ケミカルマイクロリアクタとその製造のための方法

本発明は、とりわけ合成法のための化学工業において使用可能なケミカルマイクロリアクタ、その製造のための方法並びに上記マイクロリアクタの好ましい使用法に関するものである。

文献において、数年来、化合物製造のための従来どおりの製造設備に対し利点を有するケミカルリアクタ（反応装置）が報告されている。大規模工業技術の生産スケールへの化学的方法の転換において、製造設備の寸法が実験室スケールでの方法開発のために用いられた機器よりも一層の規模で大きいという基本的問題がある。例えば化学合成が考慮される場合、互いに反応する化学種の問題となるサイズスケールは、一般に1ナノメートル以下から数ナノメートルまでの範囲となるその分子の大きさによって決められる。拡散現象や伝熱現象にとって数ミリメートルからミクロン範囲までの長さが重要である。大規模工業技術に必要な製造容積乃至かさの理由で、ケミカルリアクタはたいていの場合、数センチメートルから数メートルの間の大きさである寸法を有する。それ故、プロセス処理に関して数リットルから約100リットルまでの反応容積での実験室スケールにおいて得られた認識は少なくとも均質な化学反応にとって直接的に大規模工業技術のスケールに適用することができない。既に液体混合の際に、様々な濃度

の領域の間の隔たりを縮めるように物質搬送を拡大するために攪拌装置が先ず第一に必要である。リアクタの様々な寸法乃至大きさから所謂スケールアップの問題も結果的に生じる。それにしたがって、実験室スケールで最適であった化学反応は即座に製造設備に転用されうるのではなくて、最終的に大規模工業技術製造に用いられる前に、先ず実験室スケールと生産スケールの間の寸法乃至大きさ（工業学校スケール）のパイロット設備（パイロットシステム）に転用される。この方法開発のあらゆる段階がそれ自身の最適化サイクルを要することが問題である。これらサイクルのどれもが付加的にプロセス導入に必要な開発期間に関係する。これに対して不均一触媒作用の場合、触媒粒子がしばしば、その穴の大きさが物質移送に関連した大きさのオーダー範囲（ミリメートルからミクロンの範囲

) にある多孔質の担体に施与される。

プロセス制御が最適でなく単に実験室スケールからの知識に基づくものである場合、例えば化学合成の収量(収穫物)は、優先的に進行する副次的反応のために望ましくない副産物が形成される割合が大きすぎるので、あまりに僅かである。

実験室スケールから生産スケールへ方法を移す際の上記問題を解決するために、数年前に所謂マイクロリアクタの原理が開発された。その際、その寸法が数マイクロから数ミリメートルである多數の反応セルの平行な配置が問題である。これら反応セルは、物理的、化学的又は電気化学的反応が進行可能であるように形成される。従来の多孔質の系(不均質触媒)とは対照的に、マイクロリアクタにおけるセルの寸法は画定され、要するに計画にしたがって技術的方法で製作される。リアクタの全体における個々の反応セルの配置もまた同様にきちんと整えられ、特に周期的に1つ又は2つの寸法で配列される。広義でのマイクロリアクタに、流体(液体及びガス)のための必須の導入・導出構造並びに個々のセルにおける物質や熱の流れに影響を及ぼし又は制御するセンサ及びアクター(Aktoren)、例えばバルブ(弁)、冷却部材や加熱部材も属する。

1つの個別リアクタセルは、最適な物質搬送や熱移送にとり有利な規模にある側方の広がりを有する。個別リアクタセルを通る体積流れ(ボリュームフロー)が非常に僅かなので、これら基本セルの平行複製によってリアクタ全体は技術的に必要な限度に大きくされる(スケールアウト)。小さな寸法によって流体流れにおける濃度と温度の局所的相違は最小限度に減らされる。これによってプロセスは遙かに正確に最適な反応条件に調整され、その結果、リアクタにおける反応媒体の滞留時間が等しい場合、化学反応の際の転換率は増大可能である。更に合成された物質の純度と収量は、ほぼ最高に有利な反応条件を設定することによって最適化されうる。これによって、従来どおりのやり方では、例えば中間生成物をねらって横取りされ実施可能でないような化学的転換も実現されうる。

ケミカルマイクロリアクタの製造のために、一連の提案がある。

一つには、例えば流れ経路の形成のためにダイヤモンド工具を

用いて溝が機械加工される多数の銅箔の積み重ねによってマイクロリアクタが製造される。D. Hönicke と G. Wiesmeier によって、DECHHEMA Monographs、第132巻、Papers of the Workshop on Microsystem Technology、マインツ、1995年2月20～21日、93～107頁における論文「Heterogeneous Catalyzed Reactions in a Microreactor」において、プロパンからアクロレインへの部分酸化に用いられる上記のようなマイクロリアクタが記載されている。個々のリアクタ層は拡散ボンディング(Diffusionsbonden)とそれに続く電子線接合によって互いに接続される。化学反応の実行のために、発生する経路において部分酸化によって銅が酸化銅(I)に変化することが必要であった。

微細な構造の正確で再現可能な製造のために、そのような目的に適したマイクロポジショニング表(Mikropositioniertisch)が必要である。個々の反応セルは基本的に順次に、それ故に時間・コスト的に集中的なやり方で製作される。

LIGA法(Lithographie, Galvano-Formung, Abformung=lithographie, electroforming, shaping)で、プラスチック層、たいていの場合にはポリメタクリル酸メチル(PMMA, Polymethylmethacrylat)はシンクロトロン放射で露光され、次いで発現される。そのようにして生じた構造は電気分解的に金属で充填される。そして当該金属構造は異なる方法ステップにおいてプラスチックコピー(Kunststoffreplizierung)を用いて再び複製されることが可能である。そのような方法は、W. EhrfeldとH.

Lehr共著のRadiat. Phys. Chem. 第45巻(1995)、349～365頁に、並びにW. Menz著のSpektrum der Wissenschaft、1994年2月、92～99頁及びW. Menz著のAutomatisierungstechnische Praxis第37巻(1995)、12～22頁に記載されている。前掲書Spektrum der Wissenschaftにおける専門論文での報告によれば、別々に製作される個々のコンポーネント又はサブシステムは適當なつなぎ合わせ技術で互いに接続される。

非常に費用・労力のかかるシンクロトロン放射なしで間に合うLIGA法に関する技術は、所謂レーザーLIGA法である。この場合、PMMAでなるプラス

チック層は性能の良いUVレーザーで構造付与され、次いでLIGA法でのよう
にガルヴァーニ作用で複製される(W.Ehrfeld等、「Potentials and Realization
of Microreactors」、DECHHEMA Monographs、第132巻、1~29頁)。

W.Menzによって、前掲書Automatisierungstechnische Praxisにおいて、従来
のようにしてマイクロエレクトロニクス回路が形成されたケイ素サブストレート
上に先ず保護層が、その上に全面的な金属被覆(金属化)層が、そしてその上に
プラスチックモールディング組成物(Kunststoffformmasse)が施与されるような変
更を加えられた方法も提案される。そして、LIGA法によって製作された金属
マトリックスによって流動経路構造(Fluidkanalstrukturen)の画像がモールディ
ング組成物

(Formmasse)に刻まれる。その後、生じた窪みにおける金属層を覆うモールディ
ング組成物の残りの層が、プラズマエッティングによって除去され、上記窪みに電
気化学的に金属が析出する。プラスチック構造は次いで除去され、露出した基礎
金属被覆の金属範囲がエッティングによって取り除かれる。

従来のLIGA法もレーザーLIGA法も、これらがプラスチック層の構造付
けのために非常に高価な装置(シンクロトロン放射源)を必要とするので、非常
に費用・労力がかかっている。

更にW.Ehrfeld等の上記論文"Potentials and Realization of Microreactors"
からケミカルマイクロリアクタの製造のための方
法が公知であり、そこでは感光性のガラス、例えばFOTURAN®
(Schott Glaswerke、マインツ)が用いられる。このために生じるべき構造の画
像がUV光でガラス体に移される。引き続いての熱処理によって上記ガラスの露
光された範囲のみが晶化する。これはその後、フッ化水素酸溶液で好ましくは腐
食除去可能である。この方法は、反応経路が平行する露光とエッティングプロセス
によって素早く再生可能であるという利点を有する。しかしながら或る種のガラ
スのみが使用可能で、その結果、この製造方法は一方で高価であり、他方では幾
つかの使用ケースにのみ制限される。

半導体産業においてケイ素表面の構造付与のために開発された方法も、マイク

ロリアクタの製造に転用された。例えばJ.J.Lerou等によって専門論文"Microfabricated Minichemical Systems : Technical Feasibility"、DECHHEMA Monographs、1

32巻、51~69頁において、3枚のエッティングされたシリコンウエハと外側の2枚のエンドウエハーが互いに結合されるやり方が記載された。更に同様にマイクロリアクタとして形成され多結晶性銀粒子で満たされた熱交換器が用いられた。このやり方もまた、ケイ素のみが使用可能であるので、単に限定的に用いることができるにすぎない。

プレート熱交換器の製造のための方法がEP 0212878 A1に記載されている。これによれば、熱交換器に必要な経路構造がマスク（スクリーン印刷、フォト印刷）を用いて鋼プレート、特殊鋼プレート（ステンレススチールプレート）、真鍮プレート、銅プレート、ブロンズプレート又はアルミニウムプレート上に形成され、上記経路自体が上記マスクによって覆われていない表面範囲において化学エッティング法によって作り出される。多数のこれらプレートが次いで拡散ボンディング法(Diffusions-bondverfahren)において互いに結合される。拡散ボンディングによって互いに接合されたプレートから形成されたこのような熱交換器はまたEP 0292245 A1に開示されている。

そしてマイクロリアクタの製造のための既に公知の方法は多様の欠点を有し、とりわけ時間的及び／又は費用的割合が高い方法でのみ構造付与された金属表面がリアクタ内で生じることが可能であり、或る種の使用には良好には適さないガラス乃至ケイ素がもっぱら使用可能であるという欠点を有する。

EP 0212245 A1やEP 0292245 A1に係る

リアクタは、示された構成でケミカルマイクロリアクタのための多様な使用可能性が全く考慮に値しない熱交換器のみが製造可能であるという別の欠点を有する。特にこの方法では、この経路の他に電子半導体回路、フォトコンダクタ（ファイバーオプティックウェーブガイド）並びにアクターやセンサのような他の要素を有する複雑なリアクタが実現しない。

それ故に、本発明は、多数の色々な適用に適し、電子スイッチ回路、フォトコンダクタ、アクター及びセンサ並びに触媒作用の腐食保護層や他の機能層のような色々で場合によっては複雑な要素を経路に備えるケミカルマイクロリアクタを製造するという課題を基礎とする。更に製造方法は低廉で且つ素早く行うことができるようになる。とりわけこのようなマイクロリアクタを大量に製造することも可能である。

上記課題は請求項1～3にしたがう方法と請求項16にしたがうケミカルマイクロリアクタによって解決される。

課題の解決のために、流体経路並びに流体（ガス、液体）のための導入路（インレット）と導出路（アウトレット）を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタを製造するための3つの製造方法が見出された。当該方法はプラスチック成形法を用いることなく間に合わせられ、次の方法ステップを有する：

エッティング法：

a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又は

スクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

b. サブストレートの露出表面から少なくとも部分的に金属を非電着性及び／又は電気化学的に腐食除去すること；

c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；

d. 接着層及び／又は錫付け層の形成；

e. サブストレートと流体経路を閉じる閉鎖セグメントの重ね合わせと接着及び／又は錫付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結。

反転法：

a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

b. サブストレートの露出表面に非電着性及び／又は電気化学的に金属層を析出

すること；

- c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；
- d. サブストレートから少なくとも部分的に非電着性及び／又は電気化学的に金属を腐食除去すること；
- e. 接着層及び／又は鐵付け層の形成；
- f. サブストレートと流体経路を閉じる閉鎖セグメントの重ね合わせと接着及び／又は鐵付けによるサブストレートと閉鎖セグメ

ントの相互連結。

アディティブ法：

- a. サブストレート上に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によってサブストレート表面を覆うこと；
- b. サブストレートの露出表面に金属層を析出すること；
- c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；
- d. 接着層及び／又は鐵付け層の形成；
- e. サブストレートと流体経路を閉じる閉鎖セグメントの重ね合わせと接着及び／又は鐵付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結。

本発明に係るケミカルマイクロリアクタは次の特徴を有する：

- a. 少なくとも1つの平板での流体経路；
- b. 流体のための導入路と導出路；
- c. 上記流体経路が互いに向き合った金属製側壁によって及びこれら側壁の間に延在する金属又はプラスチック製の別の側壁によって限定され；
- d. 異なる流体経路平板が適当な鐵付け層及び／又は接着層を用いて相互連結され及び／又は開いた流体経路を閉じる閉鎖セグメントと連結される。

ケミカルマイクロリアクタの有利な使用が、請求項20に挙げられている。それによれば、ケミカルマイクロリアクタは、毒性

の、不安定な又は爆発性の化学製品、特に塩化シアン、ホスゲン、酸化エチレン

、セレン化合物、メルカブタン、塩化メチル、ヨウ化メチル、硫酸ジメチル、塩化ビニル及びホスフィンを製造するのに適する。

本発明の有利な実施形態乃至アスペクトは従属請求項に挙げられている。

個々のリアクタ平板を製造するためにガルヴァーニ技術に関する方法（工業的電解法）を使用することで、上記平板のための適切な材料の組み合わせの選択によって、夫々の適用の場合での非常にフレキシブルな適合が可能である。

これによって、積み重ねられたリアクタを作り出すことを可能にするために、構造付与されたリアクタ平板の結合を全体にわたるプロセスにまとめる可能性も開かれる。銅箔の使用でのように、リアクタ部材に対する高温負荷を示す拡散接合法の適用がなく、またシリコンウエハーの使用でのように、陽極ボンディング法(anodisch Bondverfahren)の適用もない。むしろ、個々のリアクタ平板は鋼付け乃至接着によって互いに連結される。これによって、マイクロリアクタの個々の平板は既にサブストレートの中間温度負荷を有した積み重なりにつなぎ合わされることができ、その結果、感温性サブストレート、並びにつなぎ合わせの前に既に一体化された感温性リアクタ要素、例えば半導体回路やアクターを形成するための膨潤可能なゲルが使用可能である。接合（鋼付け）温度もまた或る種の鋼の選択によって小さな値に減らすこと

ができ、あるいは積み重なりの強度も或る種の硬質鋼の選択で高い値に設定可能である。低融解点の鋼の選択によって又は接着剤によって、リアクタ平板のつなぎ合わせの前に化学合成に使用するための感温性のサブストレート表面ですら調製することが可能である。

本発明に係るリアクタの内側表面はつなぎ合わせの後にも化学的または構造的に変更することが可能であり、それによって特定の化学プロセスの要求に応じて最適化可能である。金属層に加えて更に、プラスチックを有した金属の複合材料が殆ど制限なく有効であるので、任意のプラスチック層をリアクタに一体化することも可能である。それで、使用された材料は夫々の使用の場合の特定な要求に適合可能である。

製作可能な経路は非常に均一に作ることができる。銅箔を機械的に引っ搔く場

合のようにまくれ形成と工具摩損が生じない。流体経路の寸法は好ましくは1m mかそれ以下の範囲である。例えば、ほぼ矩形横断面を有した流体経路が100 μm の幅と40 μm の高さでも製作可能である。本発明の特に好ましい実施形態において、流体経路は300 μm 以下の構造高さを有する。経路の横断面が矩形でない場合、幅寸法は経路の高さの半分で測られた幅寸法を適用すべきである。例えば、ほぼ半円形の凹状横断面を有した経路も形成可能である。

更に基本的な利点は、全てのリアクタ平板が同時に作り出すことができるにある。個々の方法段階を互いに連続する必要な

い。個々の経路平板乃至モジュールが実質的に同時に製造可能であるので、全体的なリアクタは僅かな誤差で製造可能である。加えて、基本構造の高い再現性が可能である。

製造されたリアクタは、製造プロセスにとって過度に複雑な装置が必要でないので、費用がかからない。LIGA法で形成されたレジスト構造は実際に甚だしいエッジの急勾配と非常に高いアスペクト率を有する。これら特性はマイクロメカニカルなコンポーネント（これらのために元来この方法は開発された）にとって必須である一方、ケミカルマイクロリアクタの製造にとっては必要なものでない。高価なシンクロトロン放射や高価なUVレーザー装置及びそのために必要な高価なマスクを回避することによって、構造は写真平板のようにして又はスクリーンプリントイングを用いてすら生じることが可能であり、これによってマイクロリアクタでの平均寸法の要求を満足する。

EP 0212878 A1やEP 0292245 A1に記載された熱交換器又は製造方法に比べて、本発明に係るリアクタや製造方法は、拡散ポンディング法が用いられないで、感温性材料が使用可能であるという利点を有する。とりわけ半導体回路、フォトコンダクタ（ファイバーオプティックウェーブガイド）、アクター及びセンサ並びに感温性のコーティングが既にリアクタにそのつなぎ合わせの前に一体化可能である。これによって可能な適用領域の実質的な拡張とリアクタのデザインと製作プランでの単純化とがもたらされる。

上記した理由のために、本発明に係る方法は非常にフレキシブルに使用可能である。個別コンポーネントは大きな部材数で、コスト的に効果的に、及び高い寸法精度で製造可能である。

ケミカルマイクロリアクタとして少なくとも1つのリアクタ層からなる流体経路を備えた装置が理解され、当該装置はまた実際の反応域の他に場合によっては出発材料、中間生成物又は最終生成物の混合、配量乃至計量、加熱、冷却又は分析に供される補助域を有する。各域はそれぞれの要求に適合する構造によって特徴付けられる。加熱域と冷却域とが熱交換器としてか、電気抵抗加熱系と電気冷却要素を備えたリアクタ区画として形成される一方、分析域は適切なセンサーを有し、配量域は例えばマイクロバルブを含有し、混合域は例えば一緒に導かれた流体を渦巻くために適切に形成されたインサートを備えた経路を備える。本発明に係るマイクロリアクタの構造はまた、熱のみが流体媒体から或いは当該媒体に運ばれるような、例えば熱が加熱されるべき又は冷却されるべき媒体と他の加熱乃至冷却媒体との間で交換される特別な適用ケースのために案出可能である。個々のリアクタ層での流体経路は一般的に多数の層の上下積み重ねによって及び最後の層を閉鎖セグメントで閉じることによって閉じられる。

マイクロリアクタを製造するために様々なサブストレートが使用可能であり：一方でこのために金属箔、例えばスチール箔、特殊鋼箔、銅箔、ニッケル箔又はアルミニウム箔が適する。その厚みは $5\text{ }\mu\text{m}$ から 1 mm の範囲内であるべきである。 $5\text{ }\mu\text{m}$ より薄

い厚みの箔は、そこに十分な幅の経路を形成することができないので、あまり適しない。サブストレートとして純粋な金属箔が用いられる場合、そのような僅かな金属層厚で、それら箔の取り扱いが非常に困難であるという別の問題が生じる。これに対して 1 mm より大きな厚みを有した箔は厚いリアクタ積み重なりとなる。

更に片側乃至両側を金属で被覆されたプラスチック箔、セラミック箔又はガラス箔もサブストレートとして使用可能である。例えば銅箔を貼られたエポキシ樹脂又はポリイミドラミネートが適する。金属で被覆されたプラスチック箔を製造

する可能性はまた、それらを公知の化学方法で金属被覆（金属化）することにある。このために、箔は先ず化学的又は物理的な方法を用いて、例えばエッティング溶液で又は適当なガスを使用してプラズマ放電を用いてざらざらにされるよう、表面処理されなければならない。次いでプラスチック箔は適当な更なる前処理、例えば浄化（クリーニング）、コンディショニング及び活性化（アクティベーション）の後に非電着性及び／又は電気化学的な方法で金属被覆される。プラスチック層、特にエポキシ樹脂の安定性乃至耐久力はしばしば埋め込みガラス繊維又はアラミド繊維によって増加される。他の可能性は、プラスチック箔と金属箔とと一緒に圧力及び温度の作用下でプレスする（積層形成）ことにある。

他の化学的に抵抗力のある材料は、なかんずく他のポリテトラフルオロエチレン又はハロゲン化されたポリアルカンである。そのような化学的に抵抗力のある材料は例えばプラズマ強化された

化学ガス相（蒸気）堆積乃至析出（PECVD）によって活性化可能である。そのような活性化された表面に非電着性の金属析出によって例えばしっかりと付着したニッケル／鱗層又は銅層が形成可能である。ガラス材料又はセラミック材料の密着したコーティングは公知の方法にしたがって、例えば活性化と非電着性金属被膜の前にアルカリエッティングによって簡単直接的に可能である。化学的に抵抗力のあるプラスチックを金属でコーティングすることによって、これら材料は一層簡単に密着するように一緒に接続可能である。ポリテトラフルオロエチレン箔のそのような結合は直接的に可能でなく、ラミネートは金属被覆されない。

流体経路を形成するために種々の方法が使用可能である。1つの方法では、銅のような金属で全面にわたって被覆されたサブストレートから始まる。これに適した経路形成のための方法は以前に概略的に示された。他の方法バリエーションによれば、流体経路はまた金属層のアディティブ構成によって、もっぱら経路構造に対応しないサブストレート上の範囲において生じることことができる。このために本発明に係る方法が同様に有効である。

十分な深さの流体経路構造を得るために、腐食除去されるべき又は析出されるべき金属層は十分な厚みでなければならない。特に大きな面でのサブストレート

上での厚い金属層の一様な製造の場合にしばしば起こる問題があるので、その上に経路が形成される小さなサブストレート素材片（プランク）が好ましくは使用される。

エッティング法によって流体経路を形成するために、レジスト層（スクリーン印刷層又はフォトレジスト層）が、当該レジスト層によって流体経路を形成する表面範囲が覆われないように、サブストレート表面に施与される。

流体経路のアディティブ製造のために、金属で覆われない箔で始めることも可能である。この場合に、先ずスクリーン印刷層又はフォトレジスト層が箔表面上に、流体経路に対応する表面範囲がレジストによって覆われるよう、施与される。同じ事が反転法の場合にも当てはまる。アディティブ技術が用いられる場合に非電着性金属析出を可能にするために、箔表面は先ず適切なように前処理されなければならない。このために箔の全面的な金属被覆のためのものと同一の方法が用いられる。次いで金属構造が箔表面上のフォトレジスト層の露出範囲に析出可能である。例えば導体プレート（プリント配線回路基板等）技術からの典型的な方法が使用可能である。このために明文をもってこれに関する詳細が”Handbuch der Leiterplattentechnik” 第3巻、G.Hermann編、61～119頁、1993年、Eugen G.Leuze Verlag、Saulgau、ドイツにおいて言及される。これに含まれた方法技術に関する詳細はここでも使用可能であり、ここに組み込まれる。金属析出後、フォトレジスト層は全体的に除去される。

流体として完成したマイクロリアクタにおいて液体やガスが処理される。

本発明に係る方法にしたがって、サブストレート上に先ず流体

経路構造が形成され、その際、スクリーンプリントイング法又は特に写真平板的な方法が使用される。このために、フォトレジストが箔の片面又は両側に施与される。図1の図解において、例示的にこれら構造を形成する方法が示される（反転技術）。フォトレジスト2がサブストレート1上にフィルムとして薄板状に貼り合わされるか、スピンドルコーティング技術若しくはカーテン技術によって又は電着によって液体として施与されることが可能である（図1での方法ステップA）

。その後に、フォトレジスト層が生ずるべき流体経路構造の画像で露光され、次いで構造が発現乃至現像プロセスにおいて作り出される（方法ステップ2）。

流体経路構造に加えて、他の機能もサブストレートに備えることができる。一方、所謂アクターとセンサがマイクロリアクタに一体化可能である。上記アクターは、測定信号によって自動的に又は外部から選択可能な例えばバルブのようなスイッチ部材を対象とするが、電気抵抗加熱システムやペルティエ効果にしたがって作動する冷却要素も含む。バルブは例えば膨張可能なジェル栓によって形成可能である。アクターとセンサが備えられたマイクロリアクタは、アクターとセンサの制御技術に関して適切な連結で局所的に最適化されうる。同時にセンサ出力は（例えば熟成（エージング）、触媒の毒性付与や類似のパラメータのような）リアクタ状況の外部モニタリングのために使用することもできる。

場合によっては、サブストレート上の測定信号の選択乃至検出のための電気的接続線もアクターとセンサのために備えられる。

これら要素のために適切な構造付与要素がフォトプロセスの際に考慮されなければならない。

金属で被覆されたサブストレートが使用されるならば、他の要素もマイクロリアクタの内部に一体化することが可能である。例えば、アクターとセンサを制御するためのマイクロチップが、プラスチックラミネートにおける凹所を備え、これに上記マイクロチップが挿入されることによって、一体化可能である。夫々制御線と信号線に対する電気接続がボンディングや他の例えば鍍付けや伝導性接着剤による接着のような公知の結合技術によってもたらされる。

更に構造の形成の際に反応槽に追加的に同時に、供給線、混合域又は冷却循環路のような周辺リアクタコンポーネントも形成可能であり、その結果、製造コストが減る。したがって、これら要素はフォト構造付与段階で既に備えられている。更に普通一般に生じる封止の問題が最少化される。

リアクタの個々の平板は好ましくは複合半製品において作り出されうる。このために個々の平板像が、より大きなパネル又はフィルム上に互いに隣り合った範囲として形成される。これら要素は完成後に互いに分けられ、その後に積み重ね

て組み合わされる。図2に、互いに交差して配設された等しい流体経路構造を備え積み重ねられた複数の平板の配置が示され、3つの下方平板は既に互いに連結されている。

その後に、レジストによって覆われておらず露出金属範囲が更

に処理可能である。このために非電着性又は電気化学的な方法が有効である。好ましくは、経路を形成するために金属箔の金属が少なくとも部分的に取り除かれるか、あるいは非電着性若しくは電気化学的な方法によってこれら方法の組み合わせによって別の金属層が箔の露出範囲上に築かれる（図1）。第1に挙げられた方法においては、流体経路構造はフォトレジストを顕出する間に経路に対応する範囲が露出するように形成される。他方で反転プロセスの際に、これら範囲はフォトレジストによって覆われたままであり、経路構造に対応しない残りの範囲が露出される。

反転法のプロセスバリエーションにしたがって、基礎金属層とは異なる金属レジスト層2が金属表面の露出範囲に施与される（図1での方法ステップC）。好ましくは錫層、鉛層、鉛／錫合金層、ビスマス層、錫／ビスマス合金層、ニッケル層又はコバルト層又はニッケルとコバルトの合金又はこれら元素の硼素や磷のような他の元素との合金が施与される。これら金属を使用することによって、フォトレジスト層の下にある金属層はフォトレジスト層の除去後に金属レジスト層を損なうことなしにエッチング可能である。この方法は、フォトレジスト層がエッチング溶液に対する目立った化学抵抗を必要としない利点をもたらす。

露出範囲での金属層がエッチング法にしたがって少なくとも部分的にエッチングされた後、又は金属レジスト層が反転法にしたがって施与された後に、フォトレジスト層が除去される（図1での方法ステップD）。反転法にしたがって、サブストレートはそ

の後にサブストレート材料に作用するが金属レジストマスクには作用しないエッチング浴において処理される（方法ステップE）。エッチング法にしたがって、サブストレートはフォトレジスト層での流体経路構造の形成後にエッチングされ

る。両方の場合に、このようにして構造がサブストレートから作り出される。流体経路は金属箔又は金属コーティングの金属除去によって形成される。

次いで、このようにして製造された多数のリアクタ平板がお互いに上下に積み重ねられ、相互に連結される（方法ステップF）。

鐵付け可能な金属が金属レジストとして使用される場合、この方法において同時に、構造付与された層をその後に積み重ねてつなぎ合わせることを簡単にする層が得られる。起こりうる組み合わせは箔材料として又は金属コーティングとして銅の、及び鐵付け可能な金属レジストとして錫若しくは錫／鉛合金の使用である。硬錫にも使用される銀含有錫の電解施与が同様に可能である。

反転法を用いる場合、そのような鐵付け可能な層を形成するための他のやり方は、フォトレジストによって覆われていない金属コーティング乃至金属箔の露出表面に、そこにビスマスが析出する錫層を施与することにある。このようにして被覆された表面が個々のリアクタ平板を積み重ねる際に一緒にされ当該積み重ねが加熱されるならば、低温で溶融する共融混合物がビスマスと錫の間の境界面で形成される。ビスマスの約58重量%がこの混合物に含有される。上記混合物は140℃以下の溶融温度を有する。平板は共融合金の溶融点で一緒に接合される。次いで接続が熱処理

理され、その際、ビスマスが錫内に拡散する。それで合金の組成が変化し、その結果、金属層の溶融点が上昇する。それ故、そのように製造された鐵付け接続は熱処理後に元来の鐵付け温度より遙かに高い温度に対し耐性のあるままである。したがって、リアクタ積み重なりの後のつなぎ合わせにとって、鐵付け可能で温度耐性のある層の施与が全プロセスにおいて簡単に一体化可能であるという付加的利点がある。更にまた錫が平板の一方の側の範囲に、他方の側の対応する範囲にビスマスが施与されてもよく、積み重なりの際に上記両側が互いに向かい合い、その結果、加熱の際に低温溶融する共晶が再び形成される。当然ながら、錫やビスマス以外の共晶を形成する他の金属も使用することができる。

更に、夫々の使用の場合の特有の要求がこれを前提とする限り、金属表面上に別の金属層が析出可能である。それで、例えば腐食と摩減に対して特に耐性のあ

る層、例えばクロム、ニッケル／磷合金又はパラジウムからなる層又は触媒活性な金属やその化合物（例えばプラチナ、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、銅、銀、鉄、ニッケル、コバルト、バナジウム、クロム、タンクステン、モリブデン、それらの合金やそれらの化合物、例えばそれらの錯体）からなる表面が、電解の又は非電着的に流体経路及び／又は閉鎖セグメントの表面上に析出可能である。触媒活性な金属、合金及び化合物がまた酸化物表面に施与可能である。このために例えば銅やアルミニウムでなる担体が表面上で酸化され、統いて触媒被覆が形成される。同様に例えば強磁性のニッケ

ル／コバルト合金の磁気層が所定の適用にとって、例えばアクターとしての磁気バルブの使用にとって必要でありうる。更に表面構造がエッチング技術によっても粗くなり又は滑らかになりうる。

マイクロリアクタに複雑な3次元流体経路構造を生じるために、場合によっては異なった経路平板の間に接続が形成されなければならない。このためにサブストレート材料の連続した構造付与が必要である。これはレーザ穿孔によるような通しプロセスか機械穿孔のどちらかで個々の平板を積み重なりに組み立てる前に行うことができる。二者択一的に、流体経路の形成後の第2フォト構造付与プロセスにおいてリアクタ平板のこれら個所を保護しないままにしておくことが同様に可能で、これら個所は更に第2エッチングプロセスにおいてこの個所でのサブストレート材料がサブストレートの反対側への通し接続を有するまで除去される。

図3に、サブストレート材料を通る通し穴開けの形成が概略的に示される。これによって例えば金属コア1と金属でなる構造4とを備えてなるサブストレートがフォトレジスト2によって被覆される（図3での方法ステップB）。これ層は適切なレイアウトでの露光によって感光され、発現されて、その結果、金属コアの露出範囲が、通し穴開けが形成されるべき個所で生じる（方法ステップC）。次いで金属コアがエッチングされて通し穿孔5を形成し（方法ステップD）、その後にフォトレジスト層が再び除去される（方法ステップE）。

そのようなエッチング法はまた、規定された範囲で腐食除去す

ることによって複数のサブストレートからなるマイクロリアクタの固有層において金属を全体的に除去するために、使用可能である。それで例えば光源からの光線が流体経路を透過するために透光性の窓が形成可能である。適当な光センサが付加的に備えられるならば、液体の通過を防ぐために好ましくはプラスチックの透明層によって形成されたそのような窓によって、吸光又は発光の測定より分析が実行可能である。そのようなセンサはまた平板の範囲内で導光性の層によって実現可能である。

純粋な金属箔の使用の場合、エッティング法としてとりわけ化学方法と電気化学方法とが用いられる。銅箔のために例えば塩化銅(I)又は塩化鉄(III)の塩化水素溶液が使用可能である。アルミニウム箔のためにアルカリ溶液が適する。例えばポリイミドのプラスチック担体の使用の場合、アルカリエッティング溶液を備えた化学方法、プラズマ又はレーザーエッティング方法が使用可能である。またリアクタ平板の間の通路孔が多数利用物(複数のプリントパネル)において形成可能であり、その結果、これまた同様にエッティング法の均一性と時間制約の利点が全ての通過穿孔にとって存する。機械的穿孔装置と相違して、エッティング装置は問題なく連続して運転可能である。工具の欠陥のために穿孔でしばしば生じるようになに製造の中止が排除可能である。

更に、フォト構造付与は、機械穿孔によって製造された経路よりもかなり小さな連結経路の製造を可能とする。これによって微細に構造付けされた3次元連結ネットワークの構成が認められる。

これは、リアクタ積み重なりが等しいリアクタ室の層状の積み重なりからなるだけでなく、例えば更なる物質のモニタリング計量のため又は化学分析のために付加的コンポーネントを含むならば、必要である。それ故に全部で、個々の平板の相互連結のための技術が平板の構造付与の際に用いられると同じ構造上の多様さと正確さを可能にするならば有利である。

好ましくは、リアクタの多数の平板要素を有したサブストレートの大きな利用物(複合ブランク/金属素材片)が水平搬送を備えた送り設備において加工処理される。そのような設備は、プリント回路基板等の導体プレートの製造から公知

である。これによって通過するサブストレート全ての一様で素早い処理が達成される。

所望の流体流量への適合をもたらすために、適切な数の平板が積み重なりに一体化されなければならない。図4に3つの要素からなる積み重なりの形成が示される。個々の層1と流体経路を閉じる閉鎖セグメント6から、積み重なりが形成され、これはその後に例えば加熱によって鍍付け層3を用いて接合される（図4での方法ステップB）。そしてそのような積み重なりは再びリアクタモジュールとして考慮され、場合によっては一層大きなブロックに相互連結されることが可能である。

リアクタ平板を積み重なりにつなぎ合わせる場合、2つの前提が満たされなければならない：一方では互いに平板を固定することであり、他方では貫流した構造を封止することである。高圧下

でリアクタを稼動する際に生じる力を吸収できるように定められたフロントプレートによって積み重なりを閉じるのが好都合である。多数の平板が積み重なりを形成するように一体化され、当該平板は互いに位置的に正確に固定され封止される。このために適当なレジstrarリング要素が用いられる。例えば所謂Tooling Holesや光学マーカーの適用と使用のようなプリント回路基板等の導体プレートや半導体の製造から公知の技術が特に適する。

平板はDIN8593にしたがって鍍付け又は接着によってつなぎ合わされることが可能である。技術の選択はマイクロリアクタの運転パラメータに依存する。重要な運転パラメータは温度、圧力、機械的負荷（ストレス）及び反応成分の化学組成である。可逆法を用いる場合に適当な鍍層の析出による接合プロセスの準備が製造法に一体化可能であるので、好ましくは鍍付け法が用いられる。

接着層は例えばスクリーンプリンティング法において施与可能である。とりわけエポキシ樹脂、アクリレート樹脂、例えばシアノアクリレート樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アミノ合成樹脂及びフェノール樹脂を基礎とする接着剤が使用される。化学抵抗のためにエポキシ樹脂が好ましい。しかしながら、流体経路表面のその後の前処理とこれら表面への金属層の析出の場合、流体にさらされ

た接着層の前面は封止可能で、その結果、流体との化学的適合性は重要でない。

マイクロリアクタの運転の際、積み重なりの前面で、外側微細

構造面の機械的安定性を上回ることになる力が強制的に生じるので、積み重なりの境界をなし適切に寸法決めされたフロントプレートが備えられなければならぬ。これらプレートは上記力を吸収する。当該フロントプレートのお互いの固定は例えば適當なねじ止めによって実現されうる。

好ましい実施形態において、リアクタのつなぎ合わせの後に内側リアクタ表面の化学的で形態学的な構造が改善可能である。このために適當な流体（液体、ガス）がリアクタを通って導かれる。継ぎ合わせの際に用いられるプロセスバラメータが反応にとり最適な表面と適合しない場合に、そのようなプロセスシーケンスが必要である。例えば錫付け可能な中間層が化学抵抗性のニッケル合金層7の電流を通じない施与（非電着性金属析出）によって覆われうる（図4での方法ステップC）。更に継ぎ合わせの際に温度上昇が発生する場合、金属表面の表面形態が再晶化によって不利に変化しうる。そのような場合、例えば表面粗さを高めるために適切なエッチング溶液を通り抜け案内することによって、又は別の金属層の析出によって表面構造を最適化することが可能である。表面の化学組成はまた継ぎ合わせプロセスによって乱されうる。例えば複数の相からなる触媒表面は相変化によって不利に変化しうる。担体固定された触媒は同様に温度変化に対して非常に敏感である。

そして継ぎ合わせ技術によって、たいていの場合に強制的に経路を通って流れれる流体流れに対して単に不十分な封止のみが達成

される場合、マイクロリアクタの内側表面はとりわけまた追加金属層によって後に覆われうる。そのような場合、例えば平板間で不十分に封止された継ぎ合わせは、後から非電着性に析出された金属層の層、例えば銅乃至ニッケル層によって封止可能である。

3次元的な結合構造から生じる論理的に矛盾のない利用の可能性において、複機能のリアクタタイプが実現する。これらで異なる機能範囲が複雑に互いに結び

合わされる。それ故、混合域、熱交換器域及び反応域のカスケード接続からなる多段の合成リアクタを実現することが可能である。そのようなモジュールで、経路構造の3次元画像がそれぞれの域の最適配置の後にもたらされる。モジュールはその入力及び出力を介してマイクロエレクトロニクス構成部品に類似して定められる。そのようなモジュールは更に新しいリアクタを形成するように組み合わされうる。

本発明に係る方法にしたがって製造されたマイクロリアクタは、特に公知の合成法にしたがう有毒な、不安定な又は爆発性の化学製品を製造するのに用いられることができる。それによって、これらの化合物の別々の製造が回避され、その結果、危険な貯蔵が省かれる。この場合において或る種の中間生成物の更なる加工処理が関連するならば、これら化合物は最終生成物の製造位置で製造され、その後に製造設備のリアクタに直接的に導かれる。そのような化合物はしばしば不安定なので、製造された中間生成物の一部がこの更なる加工処理の前に再び分解する危険がない。更に危険な中間生成物もまた例えば調製のため及び貯蔵の場合に分離

して処理する必要がもはやない。

以下に本発明の更なる解説のために製造例を述べる。

例1（エッティング技術の使用と鐵付けでの個々のリアクタ面の接合によるマイクロリアクタの製造）：

マイクロ構造（ファインパターン）テクノロジーでのマイクロリアクタ／熱交換器の製造のためにエッティング法が用いられた。

図5において、斜視図的に、3個の連続する銅板の配設が詳細に示される。

マイクロリアクタは60枚の銅板1の積み重なりから製造された。当該銅板は、ガス又は液体の流れが一方方向に通り抜けて流れるように構造を与えられた。層はそれぞれ90°だけ互いに回転して積み重ねられた。それ故に交差流れの動き(Kreuzstrom-betrieb)のためのパネル熱交換器が形成された。

熱交換器の製造のためのサブストレート材料として、それぞれ150mm×150mmの寸法での125μm厚の銅板が用いられた。これらの銅板からそれぞ

れ熱交換器のための4枚のパネルが製造された。

第1製造ステップは、感光性のネガティブに作用するドライフィルムレジスト（例えば米国DuPont de Nemours Inc. のRiston® 4630）の施与にあった。レイアウトの当該レジストへの露光と発現後、銅エッチング溶液中で露出した範囲から $60\text{ }\mu\text{m}$ の厚みにエッチングすることによって銅が一様に除去された。これによって、上記レイアウトによって設定された約 $430\text{ }\mu\text{m}$ の

経路幅で、 $60\text{ }\mu\text{m}$ の経路深さで $70\text{ }\mu\text{m}$ の垂直辺幅（ウェブ幅）の経路構造が生じた。フォトレジストがその後に再び全体的に除去された。

構造を与えられた銅板上に次いで $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚の錫／鉛層が施与された。

その後、銅板は、リアクタバケットにおける個々の層に対応した4つのセグメントに細かく切られた。当該セグメントは等しく構造を与えられ、上記したように積み重ねられた。

積み重なりの端部プレートとして、 5 mm 厚の特殊鋼（ステンレススチール）が用いられた。積み重なりは、端部にある4つのM 8ネジによって互いにねじ止めされた。このために必要な孔8は、必須のガス乃至液体通路9のように、銅板と特殊鋼に穿たれた。最後のステップにおいて、銅板は、積み重なりを $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって、互いに接合され、その結果、錫／鉛層が個々の銅板上で液状となった。

このようにして製造された積み重なりはそれぞれ、それぞれ 0.7 cm^2 の横断面エリアを備え各流れ方向のための2640本の経路を有した。全体の内側表面は 3000 cm^2 になった。当該内側表面は $4\text{ }\mu\text{m}$ 厚の錫／鉛層で覆われた。

化学合成の際に使用のための特定の適用にとって、錫／鉛層が、銅に作用しない錫／鉛エッチング溶液に通り抜けて案内されることによって除去された。更なる方法ステップにおいて、非常に薄いパラジウム層（例えば $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 厚）がセメント接合

(zementative)金属析出によって施与された。そしてマイクロリアクタは不均一

な触媒反応の実施のために用いることができた。個々の平板に分けられる銅板が非常に高い熱伝達係数を有するので、そのようなマイクロリアクタが強い吸熱乃至発熱反応に特に良好に適している。

例2（反転技術の使用と鍼付けでのリアクタ平板の接合によるマイクロリアクタの製造）：

第1製造ステップにおいて、感光性のドライフィルムレジスト

（ドイツ Morton International GmbH の Laminar® HG 2.0 MIL）

が銅サブストレート上に施与された（図1での方法ステップAに対応する）。レイアウトでの当該レジストへの露光（製造されるべき流体経路に対応する表面範囲がレジストで覆われなかった）と統いての発現（現像）の後、露出した範囲に電気メッキで $6 \mu\text{m}$ の厚みの錫／鉛層が施与された（図1での方法ステップBとCに対応する）。この層は、後続する構造付けの際のエッティングレジストとしても、個々の層のつなぎ合わせのための鍼付け層としても用いられた。

ドライフィルムレジストは次いで再び全体的に除去された（図1での方法ステップDに対応する）。銅エッティング溶液（塩化鉄(III)／塩酸）での処理が続いた。これで、錫／鉛層で覆われていない範囲が $60 \mu\text{m}$ の厚みに腐食除去された（図1での方法ステップEに対応する）。

その後、4部からなる有用域(Vierfachnutzen、コピーブランク

/パネル)を担持する銅板が4つの等しく構造付けされたセグメントに細かく切られた。40枚のこれら個別層が製造例1のようにレジスタリング(Registrierung)、組み立て及び流通穿孔をもたらした後に積み重ねられ（図1での方法ステップFに対応する）、銅で被覆された2枚の特殊鋼プレート（それらのうちの1枚は最上流体経路を閉じる閉鎖セグメントとして用いられた）の間でねじ止めされ、最終的に約300℃の加熱によって互いに接合された。

このように製造された経路の内側表面は錫／鉛層で覆われず、それ故に触媒化学反応の実施のために直接的にセメント接合金属析出によって（水性のPdSO₄／H₂SO₄溶液から）薄いパラジウム層で覆われることが可能であった。

例3（アディティブ技術の使用と粘着でのリアクタ平板の接着によるマイクロ

リアクタの製造) :

第1製造ステップにおいて、 $100\mu\text{m}$ 厚のドライフィルムレジストが $25\mu\text{m}$ 厚の銅箔で両面を覆われたポリイミド箔(米国

DuPont de Nemours Inc.のKapton®-H)に施与された。図5にしたがうレイアウトでの上記レジストへの露光とその後に当該レジストを発現して、形成されるべき流体経路に対応しない銅表面上の個所が露出した後に、露出した範囲に $80\mu\text{m}$ 厚の銅層がガルヴァーニ作用下で析出した。レジストが次いで除去された。

これまた同様に4部からなる有用域に製造された銅サブストレートは4つの等しい構造付けされたセグメントに細かく切られた。

20枚のこれら個別層が製造例1のようにレジスタリング、組み立て及び流通穿孔をもたらした後に積み重ねられた。

この積み重なりに、フッ素化されたポリエチレン(FEP)からなる個別層が以下に記載された前処理の後に一体化された:

約 1mm 厚のFEP層(銅層と同じ大きさと孔)が、有機金属添加剤(π -アリル- π -シクロヘンタジエニル-パラジウム(II))を使用して、ラジオ周波数プラズマ(PECVD)において、パラジウム触媒で被覆された。当該触媒層は、還元剤として次亜磷酸ナトリウムを有した非電着性のニッケル浴中で約 $1\mu\text{m}$ 厚のニッケル/磷層で金属被覆され、その上にガルヴァーニ作用下で約 $30\mu\text{m}$ 厚の銅層が硫酸銅浴から施与された。銅層及びニッケル/磷層は、プリント回路基板技術の公知方法にしたがって適切な電子回路のレイアウトで構造を与えられた。その後に半導体コンポーネント(マイクロチップ)のような電子構成部品がFEP層に取り付けられ、ボンド接着乃至ポンディングと錫付け法によって制御信号導線に連結された。

20枚の構造付与されたポリイミド/銅層上にもFEP層上にも経路構造の範囲外で縁範囲にエポシキ樹脂ベースの二成分接着剤が薄く施与された。中央にFEP層を備えた銅層が積み重ねられ、当該積み重なりは銅で被覆された2枚の特殊鋼プレートの間にねじ止めされ互いに貼り付けられた。

開示された特徴の全て並びに開示された特徴の組み合わせは、公知であると明文をもって言及されない限り、この発明の対象で

ある。

【図1】

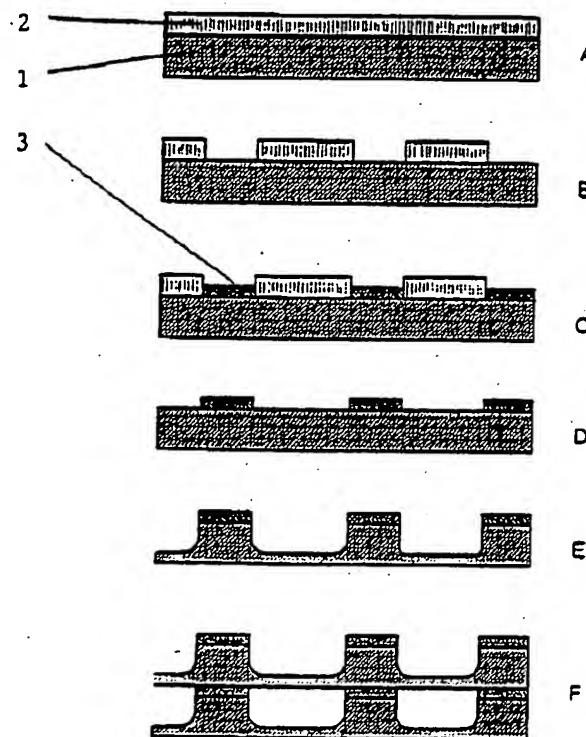
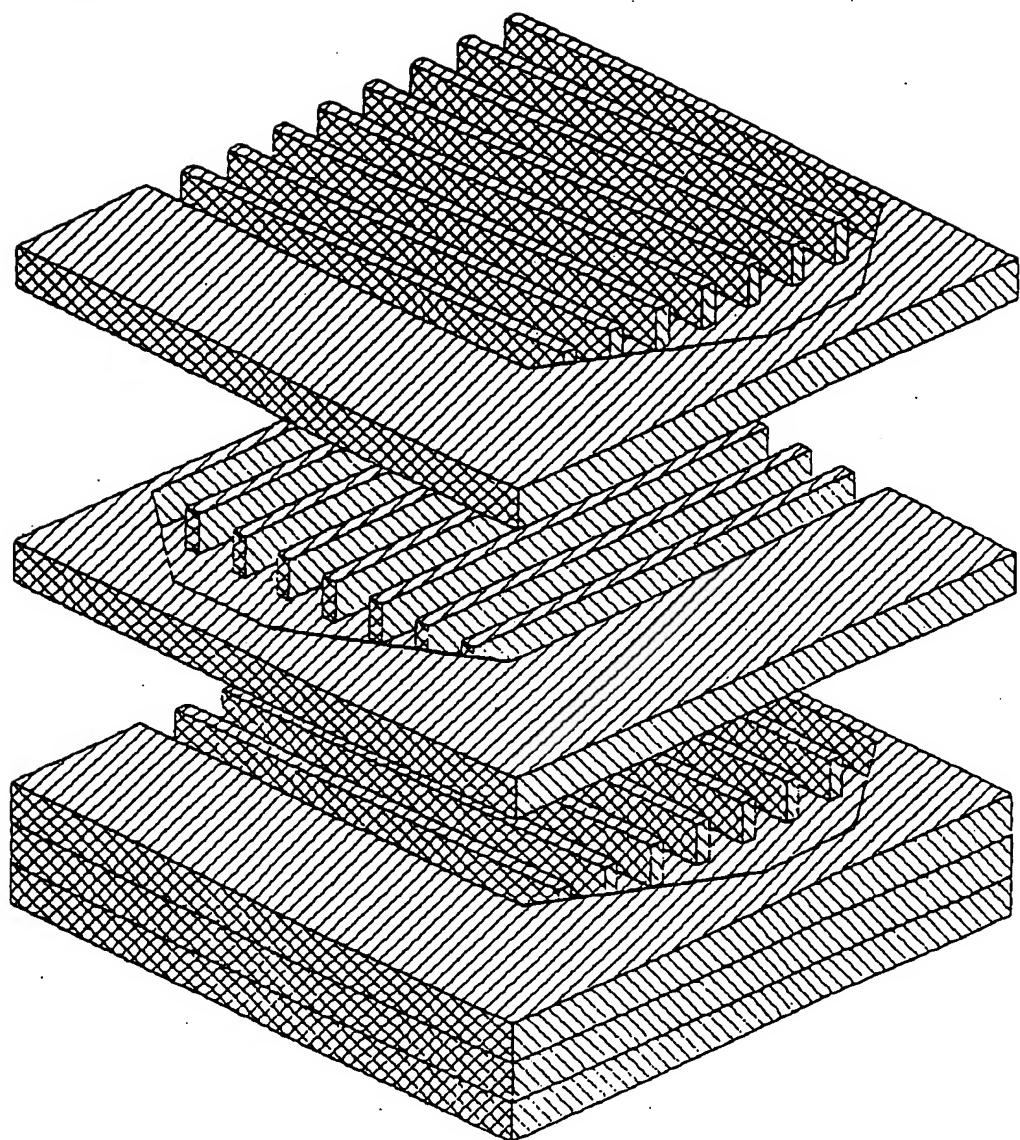


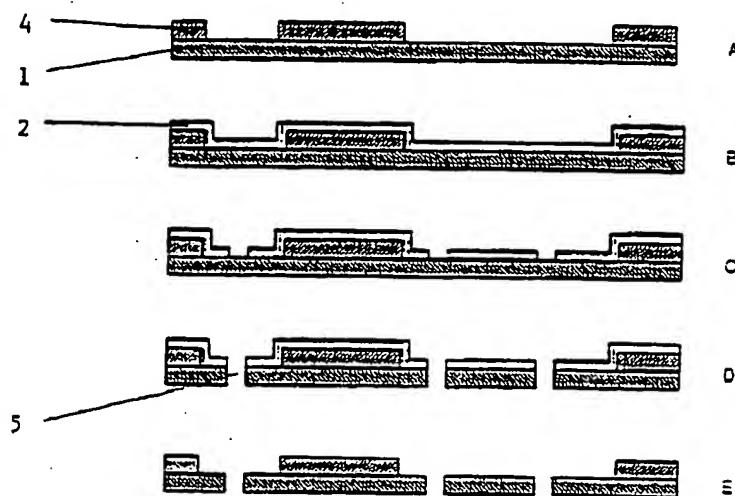
Figure 1

【図2】



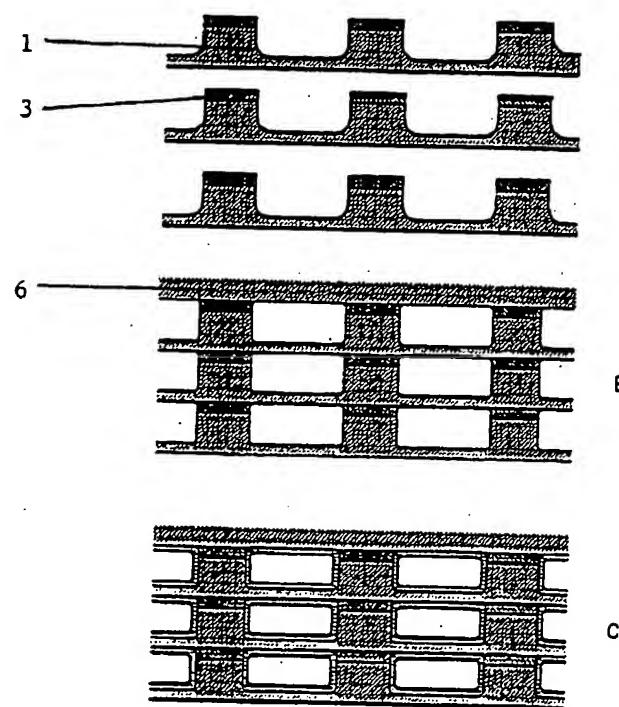
Figur 2

【図3】



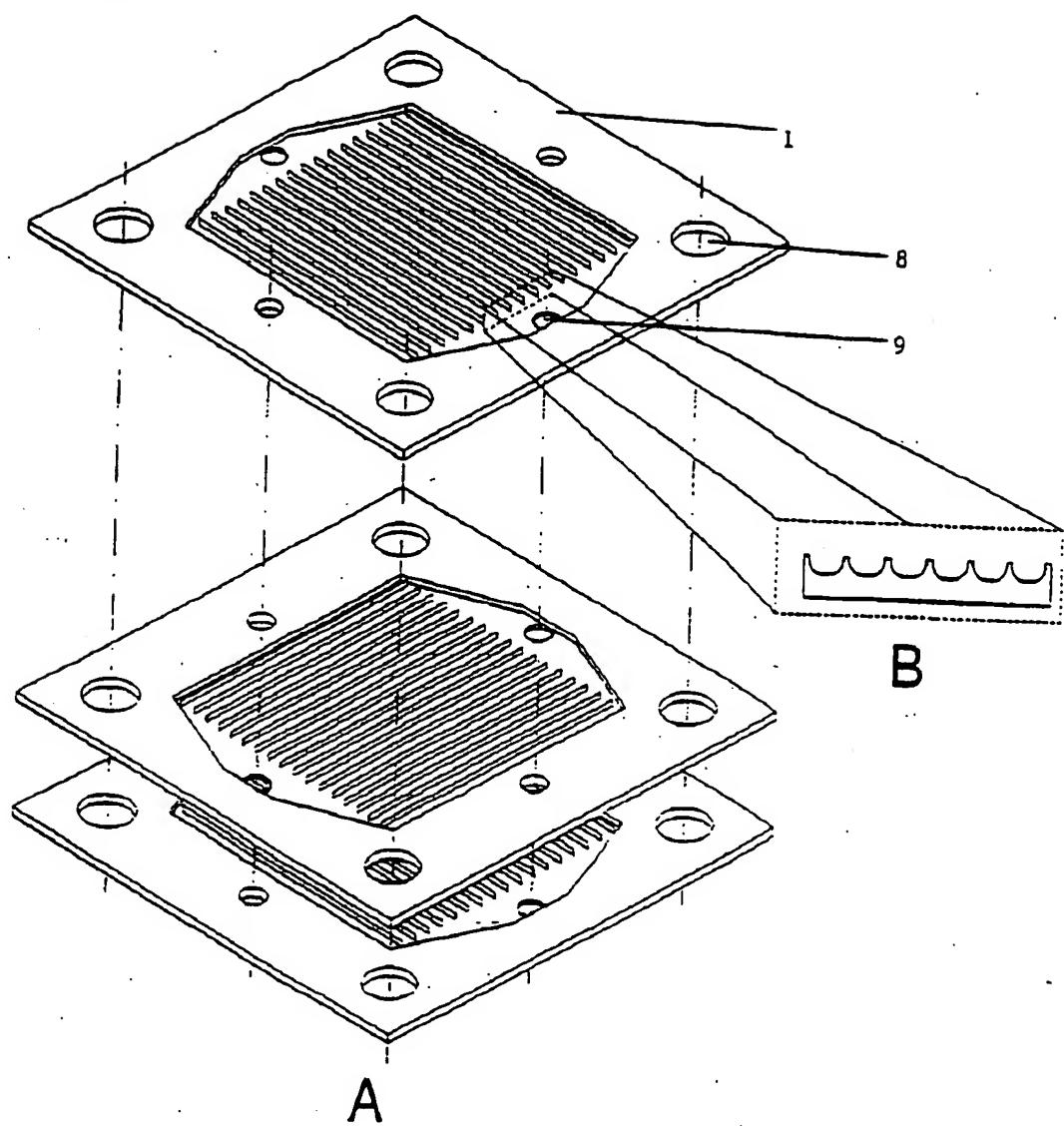
Figur 3

【図4】



Figur 4

【図5】



Figur 5

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年3月16日(1999.3.16)

【補正内容】

請求の範囲

1. プラスチック成形法を使用しない、流体経路並びに流体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、

a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

b. 上記サブストレートの露出表面から少なくとも部分的に金属を非電着性及び／又は電気化学的に腐食除去すること；

c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；

d. 鑄付け層の形成；

e. 上記サブストレートと上記流体経路を閉じる閉鎖セグメントとの重ね合わせと、鑄付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結の各方法ステップを備える製造方法。

2. プラスチック成形法を使用しない、流体経路並びに流体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、

a. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて流体経路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

b. サブストレートの露出表面に非電着性及び／又は電気化学的に金属層を析出すること；

c. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去；

d. 流体経路を形成し、少なくとも部分的にサブストレートの金属を非電着性及び／又は電気化学的に腐食除去すること；

- e. 接着層及び／又は鋼付け層の形成；
- f. 上記サブストレートと上記流体経路を閉じる閉鎖セグメントとの重ね合わせと、接着及び／又は鋼付けによるサブストレートと閉鎖セグメントの相互連結の各方法ステップを備える製造方法。

13. 流れる流体の特性の測定のためのセンサ及び／又は電線がリニアクタに形成されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

14. 電気的抵抗加熱系及び／又は冷却要素がリニアクタに形成されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

15. 複数のサブストレートからなるマイクロリニアクタの個々の層にて、透光性窓を形成するために腐食除去によって限定された範囲で金属が完全に除去されることを特徴とする前記請求項のいずれか一項にしたがう方法。

16. 流体経路を少なくとも1つの平板に並びに流体のための導入路と導出路を備えたケミカルマイクロリニアクタにして、上記流体経路が互いに対抗する金属となる側壁とこれら側壁の間に延在する金属乃至プラスチックである他の側壁によって画定されたマイクロリニアクタにおいて、適切な鋼付け層を用いて上記平板が互いに及び／又は開いた流体経路を閉じる閉鎖セグメントと連結していることを特徴とするマイクロリニアクタ。

17. 上記側壁が少なくとも鋼、特殊鋼、銅、ニッケル及びアルミニウムの群から選択された金属から形成されることを特徴とする請求項16にしたがうマイクロリニアクタ。

18. 鋼付け層として、錫、鉛、ビスマス、アンチモン及び銀の群から選択された金属を含有する金属合金が含まれることを特徴とする請求項16又は17にしたがうマイクロリニアクタ。

【国际調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		In national Application No PCT/DE 98/00519												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G03F7/00														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G03F														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim no.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">WO 92 15408 A (DYCONEX PATENTE AG HEINZE & CO.) 17 September 1992 see page 15; figures 1-3</td> <td style="padding: 2px;">1,4,5,9, 10,15,16</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 212 878 A (HEATRIC PTY LTD) 4 March 1987 cited in the application see page 9, line 12 - page 10, line 10</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">DE 30 11 282 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JULICH) 1 October 1981</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.	X	WO 92 15408 A (DYCONEX PATENTE AG HEINZE & CO.) 17 September 1992 see page 15; figures 1-3	1,4,5,9, 10,15,16	A	EP 0 212 878 A (HEATRIC PTY LTD) 4 March 1987 cited in the application see page 9, line 12 - page 10, line 10		A	DE 30 11 282 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JULICH) 1 October 1981	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.												
X	WO 92 15408 A (DYCONEX PATENTE AG HEINZE & CO.) 17 September 1992 see page 15; figures 1-3	1,4,5,9, 10,15,16												
A	EP 0 212 878 A (HEATRIC PTY LTD) 4 March 1987 cited in the application see page 9, line 12 - page 10, line 10													
A	DE 30 11 282 A (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JULICH) 1 October 1981													
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
* Special categories of cited documents : "1" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "2" earlier document published on or after the international filing date "3" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "4" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "5" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual compilation of the international search		Date of mailing of the International search report												
6 July 1998		15/07/1998												
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 8010 Patenten U NL - 2200 HV Alphen Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 esp n. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Haenisch, U												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/DE 98/00519

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9215408	A	17-09-1992	CH AT DE EP US	681758 A 154259 T 59208606 D 0527980 A 5698299 A	14-05-1993 15-06-1997 17-07-1997 24-02-1993 16-12-1997
EP 212878	A	04-03-1987	AU AU JP	587842 B 6034786 A 62037687 A	31-08-1989 12-02-1987 18-02-1987
DE 3011282	A	01-10-1981	CH FR GB JP US US	655384 A 2482278 A 2079638 A,B 56150389 A 4431488 A 4485866 A	15-04-1986 13-11-1981 27-01-1982 20-11-1981 14-02-1984 04-12-1984

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成15年6月10日(2003.6.10)

【公表番号】特表2001-524019(P2001-524019A)

【公表日】平成13年11月27日(2001.11.27)

【年通号数】

【出願番号】特願平10-536162

【国際特許分類第7版】

B01J 19/00

[F I]

B01J 19/00

Z

K

手続補正書

- 別紙 -

平成14年12月19日

請求の範囲

特許庁長官 太田 信一郎 殿

1. 事件の表示

特願平10-536162号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 アートエヒ ドイケチュラント グゼルシャフト ミット
ベシュレンケルテル ハフツング

3. 代理人

住所 東京都新宿区四谷4丁目25番5号
KDビル TEL-03-5904-4841

氏名 外證士 (6313) 伊藤 放久



4. 補正対象書類名 (1) 請求の範囲

5. 補正対象項目名 (1) 請求の範囲

6. 補正の内容 別紙の通り

1. プラスチック成形法を使用しない、液体基路及び液体のための導入部と導出部を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、

1. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて液体基路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

2. 上記サブストレートの露出表面から少なくとも部分的に金属を非電着性及び/又は電気化学的に除去除去すること；

3. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の金属的な除去；

4. 錫付け層の形成；

5. 上記サブストレートと上記液体基路を防ぐ隔壁セグメントとの互ね合わせと、隔壁によるサブストレートと隔壁セグメントとの相互連結の合せ仕上げを備える製造方法；

6. プラスチック成形法を使用しない、液体基路及び液体のための導入部と導出部を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、

1. サブストレート上にある金属表面に、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて液体基路構造を形成して、部分的に上記層によって金属表面を覆うこと；

2. サブストレートの露出表面に非電着性及び/又は電気化学的に金属

特表2001-524019

層を折出すること:

- ①. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去;
- ②. 被体基盤を形成し、少なくとも部分的にサブストレートの表面を保護性及び/又は電気化学的に腐食除去すること;
- ③. 残留層及び/又は離付け層の形成:
- ④. 上記サブストレートと上記被体基盤を閉じる防錆セグメントとの重ね合わせと、接着及び/又は接着によるサブストレートと防錆セグメントの相互連結
- ⑤. 各方法ステップを備える製造方法。
- ⑥. ブラスチャク成形法を使用しない、被体基盤並びに被体のための導入路と導出路を備えた少なくとも1つのサブストレートを有するケミカルマイクロリアクタのための製造方法にして、
- ⑦. サブストレートに、フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層を用いて被体基盤構造を形成して、部分的に上記層によってサブストレート表面を覆うこと:
- ⑧. 上記サブストレートの露出面に金属層を折出すること;
- ⑨. フォトレジスト層又はスクリーン印刷ニス層の全面的な除去;
- ⑩. 残留層及び/又は離付け層の形成:
- ⑪. 上記サブストレートと上記被体基盤を閉じる防錆セグメントとの重ね合わせと、接着及び/又は接着によるサブストレートと防錆セグメントの相互連結
- ⑫. 各方法ステップを備える製造方法。
- ⑬. 上記方法ステップで、サブストレートがフォトレジスト層で被覆され、当該フォトレジスト層が被体基盤構造のボリ乃至ネガ露像で露

示され、次いで暴風されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の方針。

⑭. 少なくとも銀、青銅、銅、ニッケル及びアルミニウムからなる群から選択された金属からなる表面を備えたチップストレーが用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方針。

⑮. 上記方法ステップで、少なくとも銀、銅、ニッケル、コバルト、ビスマス、鉛、金及びこれら金属の合金からなる群から選択された金属が保護性及び/又は電気化学的に溶かされることを特徴とする請求項2に記載の方針。

⑯. 銀層、銅層、ビスマス層又は金層が金属に酸作用下で結合される組合せによって上記サブストレートが相互連結されることを特徴とする請求項6に記載の方針。

⑰. 上記方法ステップで、チップストレーの一端の間に組合せが形成され、チップストレーの他方の側にビスマス層が施されて、銀層とビスマス層が上下に重なり合い互いに離付けされるよう上記チップストレーが積み重ねられることを特徴とする請求項6又は7に記載の方針。

⑱. 過路がサブストレートの内側に形成されることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方針。

⑲. サブストレートを重ね合わせねじり連結した後に被体基盤の表面が金属露出、金属エッティング及び化合物又は他の化学種の吸着からなる群から選択された少なくとも1つの方針によって部分変更されることを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の方針。

⑳. 被膜表面の形成のため又は腐食層としてパクジウム層、プラグ

ナ層、ロジウム層、イリジウム層、ルテニウム層及び/又はこれら金属の合金の層及び/又はニッケル/銅合金層の更なる折出によって被体基盤の表面が部分変更されることを特徴とする請求項10に記載の方針。

㉑. 保護性金属層の治りによってペルブル及び/又は船のアクリーがリアクタに形成されることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の方針。

㉒. 織れる被体の特性の測定のためのセンサ及び/又は電極がアクリーに形成されることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の方針。

㉓. 電気的抵抗加熱系及び/又は冷却装置がアクリーに形成されることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の方針。

㉔. 被膜のサブストレートからなるマイクロリアクタの個々の層にて、透光性窓を形成するために露食処理によって限定された範囲で金属が完全に除去されることを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の方針。

㉕. 織外基板を少なくとも1つの半に並びに被体のための導入路と導出路を備えたケミカルマイクロリアクタにして、上記被体基盤が互いに対応する金属でならぬとこれら対応の間に隣接する金属乃至チップステックでならぬ他の物質によって固定されたマイクロリアクタにおいて、適切な離付け層を用いて上記平板が互いに及び/又は開いた被体基盤を閉じる防錆セグメントと連結していることを特徴とするマイクロリアクタ。

㉖. 上記倒壁が少なくとも銀、青銅、銅、ニッケル及びアルミニウムの群から選択された金属から形成されることを特徴とする請求項1

6に記載のマイクロリアクタ。

㉗. 織付け層として、銀、銅、ビスマス、アンチモン及び他の群から選択された金属を含有する金属合金が含まれることを特徴とする請求項16又は17に記載のマイクロリアクタ。

㉘. 保護が陰極作用のため及び/又は陽極作用のために銀層で被覆されていることを特徴とする請求項16～18のいずれか一項に記載のマイクロリアクタ。

㉙. 有機、不安定又は易発火の化学製品、特に塩化アシン、ホスゲン、酸化エチレン、セレン化合物、メルカプテン、塩化メチル、ヨウ化メタル、硫酸ジメタル、塩化ビリニ及びホスフィンを製造するために、請求項16～19のいずれか一項に記載のマイクロリアクタの使用。

84

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.